

DERWENT-ACC-NO: 1995-011913

DERWENT-WEEK: 199502

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pigmented photopolymerisable compsn. contg.  
vinyl epoxy  
direct and onium chloride cpds. - used in holograms,  
printing and adhesives

PATENT-ASSIGNEE: TOYO INK MFG CO[TOXW]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0089754 (April 16, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 06298912 A	October 25, 1994	N/A
005 C08G 059/68		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06298912A	N/A	1993JP-0089754
April 16, 1993		

INT-CL (IPC): C08G059/40, C08G059/68 , G03F007/027 , G03F007/028  
,  
G03H001/02 , H01L021/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06298912A

BASIC-ABSTRACT:

Novel visible light-sensitive compsns. photopolymerisable by light of wavelength 400 nm. or more is composed of (A) cationically-polymerisable unsatd. vinyl cpds., (B) epoxy cpds., (C) onium chloride cpds., and (D) photosensitive pigments are new.

Pref. (A) is ethylene glycol divinylether or diethylene glycol divinylether.

(B) is 3,5-epoxy cyclohexyl methylcarbonate or bisphenol-A-diglycidylether.

(C) is diazonium salt of Lewis acid or sulphonium salt of Lewis acid.

(D) is  
imidazole, diphenylmethane or porphyrin.

USE/ADVANTAGE - The photosensitive compsns. are useful for holograms  
or direct  
printing or adhesives.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PIGMENT PHOTOPOLYMERISE COMPOSITION CONTAIN VINYL EPOXY  
ONIUM

CHLORIDE COMPOUND HOLOGRAM DIRECT PRINT ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A21 A89 G06 L03 P84 U11 V07

CPI-CODES: A02-A09; A05-A01B1; A07-A04A; A11-C02B; A12-A05B; A12-  
A05C;  
A12-L02C; A12-L02E; A12-W07; G03-B01; G03-B02; G03-B02D;  
G03-B02E;  
G05-A; G05-F; G06-D; G06-E; G06-F03B; G06-F03C; G06-F03D;  
G06-F05;  
L03-G05; L04-C05;

EPI-CODES: U11-A06A; V07-F02C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D83 F47  
7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50  
D93 F32 F30 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47 ; H0022 H0011 ; P0475

Polymer Index [1.2]

017 ; ND04 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; Q9999 Q8775\*R ; Q9999 Q6644\*R ;  
K9847\*R K9790

Polymer Index [1.3]

017 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; K9847\*R K9790

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 D23 D22 D31 D45 D53 D51 D59 F17 ; R01193 D01 D23 D22  
D31

D45 D51 D53 D59 D83 F17 ; A999 A102 A077 ; A999 A179 A157 ; A999  
A760 ; A999 A771

Polymer Index [1.5]

017 ; D01 D02 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 ; A999 A102 A077 ; A999  
A179 A157 ; A999 A760 ; A999 A771

Polymer Index [1.6]

017 ; D01 D08 D25 D22 D35 D45 D55 D51 D56 D59 D95 F09 F07 F15 ;  
A999 A099 A077 ; A999 A179 A157 ; A999 A760 ; A999 A771

Polymer Index [1.7]

017 ; D01 D11 D10 D12 D54 D51 D57 D58 D86 D88 F34 ; A999 A179  
A157  
; A999 A771 ; K9643 K9621

Polymer Index [1.8]  
 017 ; D01 D61\*R F16 N\* 5A ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [1.9]  
 017 ; D01 D61\*R S\* 6A ; A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [2.1]  
 017 ; G0964 G0817 D01 D51 D54 D11 D10 D12 D57 D58 D86 D88 F34 ;  
 H0000 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; K9847\*R K9790 ;  
 S9999 S1627 S1605

Polymer Index [2.2]  
 017 ; ND04 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; Q9999 Q8775\*R ; Q9999 Q6644\*R ;  
 K9847\*R K9790

Polymer Index [2.3]  
 017 ; K9745\*R ; N9999 N5890 N5889 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ;  
 K9529  
 K9483 ; K9687 K9676 ; K9712 K9676 ; N9999 N6780\*R N6655 ; N9999  
 N6860 N6655

Polymer Index [2.4]  
 017 ; D01 D61\*R F16 N\* 5A ; C999 C077 C000 ; C999 C293

Polymer Index [2.5]  
 017 ; D01 D19 D18 D33 D50 D61\*R D93 P\* 5A O\* 6A S\* F\* 7A ; C999  
 C077 C000 ; C999 C293

Polymer Index [2.6]  
 017 ; D01 D23 D22 D31 D45 D53 D51 D59 F17 ; R01193 D01 D23 D22  
 D31  
 D45 D51 D53 D59 D83 F17 ; C999 C077 C000 ; C999 C293

Polymer Index [2.7]  
 017 ; D01 D02 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 ; C999 C077 C000 ; C999  
 C293

Polymer Index [2.8]  
 017 ; D01 D08 D25 D22 D35 D45 D55 D51 D56 D59 D95 F09 F07 F15 ;  
 C999 C077 C000 ; C999 C293

Polymer Index [2.9]  
 017 ; D01 D11 D10 D24 D22 D32 D42 D50 D63 D93 F09 F07 F43 ; A999  
 A102 A077

Polymer Index [2.10]  
 017 ; R01057 G1627 G1592 D01 D23 D22 D31 D46 D50 D84 F34 ; A999  
 A475

Polymer Index [3.1]  
 017 ; G1581 G1558 D01 F47 D05 D11 D10 D24 D22 D32 D42 D50 D63 D88  
 F41 F44 ; H0000 ; P0055 ; P0964\*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ;  
 L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733 ; S9999 S1627  
 S1605

Polymer Index [3.2]  
 017 ; ND04 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; Q9999 Q8775\*R ; Q9999 Q6644\*R ;  
 K9847\*R K9790

Polymer Index [3.3]  
 017 ; K9745\*R ; N9999 N5890 N5889 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ;  
 K9529  
 K9483 ; K9687 K9676 ; K9712 K9676 ; N9999 N6780\*R N6655 ; N9999  
 N6860 N6655

Polymer Index [3.4]

017 ; D01 D61\*R F16 N\* 5A ; C999 C077 C000 ; C999 C306 ; C999 C328

Polymer Index [3.5]

017 ; D01 D19 D18 D33 D50 D61\*R D93 P\* 5A O\* 6A S\* F\* 7A ; C999 C077 C000 ; C999 C306 ; C999 C328

Polymer Index [3.6]

017 ; D01 D23 D22 D31 D45 D53 D51 D59 F17 ; R01193 D01 D23 D22 D31 D45 D51 D53 D59 D83 F17 ; C999 C077 C000 ; C999 C306 ; C999 C328

Polymer Index [3.7]

017 ; D01 D02 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 ; C999 C077 C000 ; C999 C306 ; C999 C328

Polymer Index [3.8]

017 ; D01 D08 D25 D22 D35 D45 D55 D51 D56 D59 D95 F09 F07 F15 ; C999 C077 C000 ; C999 C306 ; C999 C328

Polymer Index [3.9]

017 ; R01057 G1627 G1592 D01 D23 D22 D31 D46 D50 D84 F34 ; A999 A475

Polymer Index [3.10]

017 ; D01 D11 D10 D24 D22 D32 D42 D50 D63 D93 F09 F07 F43 ; A999 A102 A077

Polymer Index [4.1]

017 ; G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22 D33 D41 D51 D53 D58 F08 F07 ; H0000 ; S9999 S1627 S1605

Polymer Index [4.2]

017 ; ND04 ; Q9999 Q8640 Q8606 ; Q9999 Q8775\*R ; Q9999 Q6644\*R ; K9847\*R K9790

Polymer Index [4.3]

017 ; K9745\*R ; N9999 N5890 N5889 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9529 K9483 ; K9687 K9676 ; K9712 K9676 ; N9999 N6780\*R N6655 ; N9999 N6860 N6655

Polymer Index [4.4]

017 ; D01 D11 D10 D24 D22 D32 D42 D50 D63 D93 F09 F07 F43 ; A999 A102 A077

Polymer Index [4.5]

017 ; R01057 G1627 G1592 D01 D23 D22 D31 D46 D50 D84 F34 ; A999 A475

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-005345

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-009505

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298912

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	N L E	8416-4 J		
59/40	N K E	8416-4 J		
G 0 3 F 7/027	5 1 5			
7/028				

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-89754

(22)出願日 平成5年(1993)4月16日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 田中 穂積

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 可視光感光性組成物

(57)【要約】

【目的】光カチオンビニル重合性モノマーと光カチオン開環重合性モノマーを用いて、可視光(400nm以上)を照射することによりハイブリッドな重合体あるいは架橋化合物を提供する。

【構成】カチオン重合性不飽和ビニル化合物(A)、エポキシ化合物(B)、オニウム塩化合物(C)、及び可視光増感色素(D)からなる400nm以上の可視光により光重合、光架橋することを特徴とする可視光感光性組成物。

【効果】400nm以上の可視光を照射することにより、重合あるいは硬化反応を起こることから、新しいハイブリッドタイプの可視光感光性材料を簡便に得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、エポキシ化合物 (B)、オニウム塩化合物 (C)、及び可視光増感色素 (D) からなる400 nm以上の可視光波長で光重合することを特徴とする可視光感光性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、可視光(400 nm以上の波長)で重合する複合系感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは可視光照射によりオニウム塩化合物と可視光増感色素化合物により生成するカチオン重合開始剤により、カチオン重合性不飽和化合物はビニルカチオン重合しエポキシモノマーは開環重合する。2種の異なるモノマーが同時に、あるいは後加熱などの処理により重合が起こり重合物あるいは架橋生成物を与える可視光重合開始剤を含むことを特徴とする可視光感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カチオン重合性不飽和ビニル化合物(ビニルエーテル化合物など)は基材に対して接着性が良くなるなどのために他のビニルモノマーと共重合し接着剤として用いたりされている。一般的には、ルイス酸系触媒を用いて加熱重合法にて合成されている。またエポキシ化合物は、取扱いが容易で電気特性が良いなど電子材料分野の封止剤など広く利用されているが、一般にはジアミンや酸無水物などを用いて加熱硬化法にて硬化架橋されている。ビニルエーテル化合物はオニウム塩化合物の存在下で紫外線硬化あるいは重合することはP-E SUND ELL, S. JONSSON, and A. HULT: J. Polym. Sci. Polym. Chem. E d., 29, 1525 (1991)に報告されている。これは紫外線(400 nm以下の波長)を用いたジビニルエーテルの紫外線カチオン重合反応に関するものである。またエポキシ化合物は、オニウム塩化合物の存在下でUV(紫外線)硬化あるいは重合することは、USP 3 722 390、USP 3 722 391、USP 3 794 576、USP 3 708 296、特開昭56-8428にて知られているが、これらはいずれも紫外線(400 nm以下の波長)を用いた場合である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の光開始剤組成物や光感光性組成物が有する欠点を克服し、400-800 nmの可視光の光に感じ重合反応や光架橋反応を起こし基材やフィルムによく接着する、あるいは硬化特性に優れた高感度な可視光重合性あるいは可視光硬化性組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、カチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A)、エポキシ化合物 (B)、

オニウム塩化合物 (C)、及び可視光増感色素 (D) からなる400 nm以上の可視光波長で光重合することを特徴とする可視光感光性組成物に関する。以下に詳細に説明する。基本的にはオニウム塩と色素の光分解で生成したルイス酸によりカチオン重合性不飽和ビニル化合物とエポキシ化合物がカチオン重合反応を引き起こし重合あるいは、架橋反応が起こる。ビニル化合物のカチオンビニル重合とエポキシ化合物の開環重合が同時あるいは同じ反応の場で起こることであり、新しいハイブリッドタイプ(複合型)の可視光感光性組成物である。

【0005】本発明においてカチオン重合性不飽和ビニル化合物 (A) には特に制限はなく、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、アリルビニルエーテル、4-ビニルエーテルスチレン、ハイドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、などのアリールビニルエーテル類やメチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類でビニルエーテル基を有する化合物、あるいは水酸基をビニルエーテル変性したモノマーやポリマー類、その他スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ポリブタジエンなどのジエン系ポリマー類、ビニルカルバゾールなどのカチオン重合性を有するモノマーあるいはポリマー類で単独あるいは数種類混合して用いても差し支えない。

【0006】本発明においてエポキシ化合物 (B) としてはとくに制限はなく例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、グリセロールモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジエンジオキサイド、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ビス(3、4-エポキシシクロヘキ

シルメチル) アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、2-フェニルエチレンオキサイド、テトラグリシジルメタフェニレンジアミン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール、トリグリシジルーメタアミノフェノール、ジグリシジリアニリン、テトラグリシジビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシモノマー類で単独あるいは数種類混合して用いても差し支えない。またエポキシ変性ポリブタジエンなどのエポキシ変性のポリマー類を単独、あるいはエポキシモノマー類と混合して用いることも可能である。特殊な例としてエポキシ基とビニルエーテル基を有するモノマー類や変性ポリマー類を用いる事も可能である。

【0007】本発明においてオニウム塩化合物(C)としては一般にルイス酸のオニウム塩を挙げることが出来る。ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨウドニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩が用いられる。これらの化合物の一例として四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ-4-メチルフェニルスルホニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリリウム塩、六フッ化リンアレーン-鉄錯体、でありこれに限定されることはなく光反応にてルイス酸を生成する化合物であれば用いる事が出来る。

【0008】本発明において可視光増感剤(D)としては400-800nmの波長の光を照射する事により光増感する色素なら用いることができる。代表例としてはスピロ化合物、フェロセン、フルオレノン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジ

#### 可視光感光性組成物の調製

ジエチレングリコールジビニルエーテル	15部
3, 5-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート (ERL4221 UCC社性)	25部
FC-508 (米国スリーエム(株)製トリフェニルスルフォニウム ヘキサフルオロホスフェイト)	5部
ジ(ジエチルアミノ)ケトクマリン(色素)	5部
ポリ-N-ビニルカルバゾール	10部
ジオキサン	400部

上記組成からなる感光液を50×50×2mmのガラス板上に、感光液乾燥後の膜厚が10μmとなるように4MILアブリケーターをもちいて塗布した後乾燥し感光板を作製した。アルゴンレーザーで488nmの波長を用いて直径1mmのスポットで露光量300mJ/cm<sup>2</sup>で光照射しジオキサンで現像した結果不溶部が得られた。

\*ン、ポリエン、アゾ化合物、キノン、インジゴ、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、キナクリドン、キノフタロン、フェノキサジン、フタロペリノン、ボルフィリン、クロロフィル、フタロシアニン、などの色素類やこれらの金属錯体を使用する事が出来る。本発明の感光性組成物は、カチオン重合性不飽和ビニル化合物(A) 1~99重量%、エポキシ化合物(B) 1~99重量%、オニウム塩化合物(C) 0.1~10重量%および可視光増感剤(D) 0.1~10重量%を配合することが好ましい。

【0009】本発明の可視光感光性組成物には必要に応じて通常の染料、顔料、添加剤、樹脂化合物、禁止剤等や適当な希釈溶剤を加えて可視光感光性組成物としても差し支えない。可視光感光性組成物の各添加量に関しては光重合するに適した重量部であればよくその量に関してはとくに限定するものでない。また本発明に関して必要に応じて用いる希釈溶剤としては可視光感光性組成物を溶解あるいは分散する溶剤であれば使用することが出来る。本発明に必要なに応じて用いる樹脂化合物としてはポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリ酢酸ビニル、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、その他ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリビニル系ポリマー類、セルロースやリグニンなどの天然樹脂類など溶剤、または水可溶または溶剤あるいは水分散可能な樹脂なら用いることが出来る。

#### 【0010】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの例に限定されるものでない。例中「部」とは重量を示す。

#### 【0011】

#### 【実施例1】

#### ※【0012】

【比較例1】実施例1のジ(ジエチルアミノ)ケトクマリン色素を含まない組成物を実施例1同じ条件にてアルゴンレーザー照射した後、ジオキサンにて現像した結果すべて溶解してしまった。

#### 【0013】

#### ※50 【実施例2】

5

6

ポリメチルメタアクリレート (PMMA)  
(東京化成工業 (株) 社製)

50部

ERL4221 (UCC社製)

20部

ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル

20部

ジエチレングリコールジビニルエーテル

20部

メソジフェニルテトラベンゾホルフィリン亜鉛 (色素)

4部

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

5部

ジオキサン

400部

実施例1と同様にガラス板上に10 $\mu$ mの膜厚になるように塗布乾燥後、He-Neレーザーを用いて633nmの波長の光を照射して露光量110mJ/cm<sup>2</sup>で光硬化することが判った。光硬化物はジオキサン、トルエン、エタノールに不溶であった。現像前に60℃のオーブン中で30分間後硬化するとより強度な塗膜が得られ\*

\*た。この場合はビニルエーテル基のカチオン重合とエポキシ基の開環重合が同時に反応の系内で起こったものと推測できる。

【0014】

【実施例3】

ジエチレングリコールジビニルエーテル

35部

フェニルビニルエーテル

10部

ERL4221 (UCC社製)

20部

テトラグリシジルメタフェニレンジアミン

20部

ポリブチラル (株) クラレ製)

5部

テトラフェニルテトラベンゾホルフィリン (色素)

5部

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

5部

上記組成物を高速攪拌機で攪拌・混合して可視光感光性組成物を得た。この組成物を実施例2と同様にHe-Neレーザー光を130mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でライン照射した結果、1mm幅のラインを描く事が出来、綺麗なパターンが得られた。露光後60℃の熱処理を行った ※

※後、現像を行なう事により強固なラインパターン像を得ることが出来た。

【0015】

【実施例4】

ジエチレングリコールジビニルエーテル

30部

ERL4221 (UCC社製)

30部

ジ (ジエチルアミノ) ケトクマリン (色素)

5部

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

5部

ポリメチルメタアクリレート (PMMA)

15部

トルエン

115部

上記感光性組成物をアルミ板の上に乾燥膜厚がスピーナで5 $\mu$ mになるように塗布し乾燥後、488nmの波長のArレーザーで露光量150mJ/cm<sup>2</sup>で1cm×1cmの面積に光照射後、現像処理後、得られたパターン像を60℃で1時間熱処理するとジエチレングリコールジビニルエーテルのカチオンビニル重合性とエポキシ★

★モノマーの開環重合性の差により後硬化することで膜に屈折差が生じ干渉縞が得られた。この場合はカチオン重合反応がまず生じ後にエポキシの開環反応が起こるものと推察される。

【0016】

【実施例5】

ジエチレングリコールジビニルエーテル

15部

ERL4221 (UCC社製)

20部

テトラグリシジルメタフェニレンジアミン

10部

フタロシアンテトラスルホン酸のナトリウム塩

5部

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

5部

ポリビニルピロリドン

10部

ポリビニルアルコール

10部

エタノール

125部

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)

100部

上記感光性組成物をよく高速攪拌機にて分散溶解させスピーナにてアルミニウム基材上に乾燥後膜厚10 $\mu$ mになるように塗布した。He-Neレーザーの633nm☆50

☆の波長の光を210mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射した結果、エタノール、DMFにも不溶化した。

【0017】



【発明の効果】本発明は、ビニルカチオン重合反応とエポキシの開環重合反応が共存するハイブリッド（複合）タイプの新しい可視光感光性組成物であり可視光（400-800nmの波長領域）で硬化や重合反応が起こる。本発明によれば、従来400nm以下の波長の紫外線照射装置でパターン像を描いていたので装置が大きく利用範囲は限定されている。本発明の感光性組成物は400nm以上の可視光波長に感応する感光組成物であり、ビニルエーテルモノマー等のカチオン重合反応とエポキシモノマーの開環重合反応が同時あるいは同じ系中

で起こるハイブリッドタイプの新しい可視光高感光性組成物である。半導体レーザーなどを用いることが出来、装置の小型化が可能であり、かつ高感度で高回折効率を有するホログラム記録材料やダイレクト刷版など光高感度化を必要とする感光材料としても利用可能であり銀塩材料の代替品として提供される。またカチオン重合性ビニルモノマー類のカチオンビニル重合反応とエポキシモノマーの開環重合反応をうまくコントロールすることにより反応速度の違いを利用した接着剤や粘接着剤への応用や、エンボス加工の分野にも提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027

// G 0 3 H 1/02

8106-2K

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the multicomputer system photosensitivity constituent which carries out a polymerization by the light (wavelength of 400nm or more). In more detail, by the source of cationic polymerization initiation generated with an onium salt compound and a light sensitization nature coloring matter compound a light exposure, the vinyl cationic polymerization of the cationic polymerization nature unsaturated compound is carried out, and ring opening polymerization of the epoxy monomer is carried out. It is related with the light photosensitivity constituent characterized by two sorts of different monomers containing the light polymerization initiator which a polymerization happens by processing of afterbaking etc. and gives a polymerization object or a bridge formation product simultaneous.

[0002]

[Description of the Prior Art] For an adhesive property becoming good to a base material etc., cationic polymerization nature partial saturation vinyl compounds (vinyl ether compound etc.) are copolymerized with other vinyl monomers, and are used as adhesives. Generally, it is compounded by the heating polymerization method using the Lewis acid system catalyst. Moreover, although handling is easy and the encapsulant of the electronic ingredient field -- an electrical property is good -- etc. is used widely, generally hardening bridge formation of the epoxy compound is carried out by the heat hardening method using diamine, an acid anhydride, etc. Ultraviolet curing or carrying out a polymerization are reported for the vinyl ether compound to P-E SUNDELL, S.JONSSON, and A.HULT:J.Polym.Scie.Polym.Chem.Ed., and 29 and 1525 (1991) under existence of an onium salt compound. This is related with the ultraviolet-rays cationic polymerization reaction of the divinyl ether which used ultraviolet rays (wavelength of 400nm or less). Moreover, although UV (ultraviolet rays) hardening or carrying out a polymerization are known for USP3722390, USP3722391, USP3794576, USP3708296, and JP,56-8428,A for the epoxy compound under existence of an onium salt compound, each of these is the cases where ultraviolet rays (wavelength of 400nm or less) are used.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at conquering the fault which such a conventional photoinitiator constituent and a conventional optical photosensitivity constituent have, being sensed by the light of the light of 400 to 800 nm, and pasting up a polymerization reaction and optical crosslinking reaction on a lifting base material or a film well, or offering the high sensitivity light polymerization nature excellent in the hardening property, or a light hardenability constituent.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to a cationic polymerization nature partial saturation vinyl compound (A), an epoxy compound (B), an onium salt compound (C), and the light photosensitivity constituent characterized by photopolymerizing on the light wavelength of 400nm or more which consists of light sensitizing dye (D). It explains below at a detail. A cationic polymerization nature partial saturation vinyl compound and an epoxy compound trigger a cationic polymerization

reaction with the Lewis acid fundamentally generated by the photolysis of onium salt and coloring matter, and a polymerization or crosslinking reaction occurs. It is that the cation vinyl polymerization of a vinyl compound and the ring opening polymerization of an epoxy compound happen by coincidence or the field of the same reaction, and is a light photosensitivity constituent new hybrid type (compound die).

[0005] In this invention, there is especially no limit in a cationic polymerization nature partial saturation vinyl compound (A). For example, the ethylene glycol divinyl ether, ethylene glycol mono-vinyl ether, The propylene glycol divinyl ether, propylene glycol mono-vinyl ether, The neopentyl glycol divinyl ether, neopentyl glycol mono-vinyl ether, The glycerol divinyl ether, glycerol RUTORI vinyl ether, The trimethylol propane divinyl ether, trimethylol propane mono-vinyl ether, The trimethylol propane TORIBI nil ether, jig RISERORUTORI vinyl ether, The sorbitol tetravinyl ether, allyl vinyl ether, 4-vinyl ether styrene, The compound which has a vinyl ether radical by alkyl vinyl ether, such as aryl vinyl ether, such as the hydroquinone divinyl ether and phenyl vinyl ether, and t-butyl vinyl ether, Or the monomer which carried out vinyl ether denaturation of the hydroxyl group, polymers, other styrene, independent by the monomer or polymers which has cationic polymerization engine performance, such as diene system polymers, such as alpha-methyl styrene, a divinylbenzene, and polybutadiene, and vinylcarbazole, -- or even if it mixes in some numbers and uses, it does not interfere.

[0006] In this invention, there is especially no limit as an epoxy compound (B). For example Ethylene glycol diglycidyl ether, ethylene glycol monoglycidyl ether, Propylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol monoglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol monoglycidyl ether, Glycerol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Glycerol monoglycidyl ether, trimethylol propane monoglycidyl ether, Trimethylol propane diglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, JIGURISE roll triglycidyl ether, sorbitol tetraglycidyl ether, Allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, Phenyl glycidyl ether, vinylcyclohexene dioxide, 3, 4-epoxycyclohexylmethyl 3, 4-epoxy cyclohexene carboxylate, A bis(3, 4-epoxycyclohexylmethyl) horse mackerel peat, a bis(3, 4-epoxy 6-MECHIRU cyclohexyl methyl) horse mackerel peat, Bisphenol A-diglycidyl ether, cyclohexene oxide, 2-phenylethylene oxide, a tetraglycidyl ether meta-phenylenediamine, Tetraglycidyl ether amino diphenylmethane, triglycidyl para-aminophenol, independent at epoxy monomers, such as triglycidyl meta-amino FERUNO, diglycidyl aniline, and a tetraglycidyl ether screw aminomethyl cyclohexane, -- or even if it mixes in some numbers and uses, it does not interfere. Moreover, it is also possible to mix with independence or epoxy monomers and to use the polymers of epoxy denaturation, such as epoxy denaturation polybutadiene. It is also possible to use the monomers which have an epoxy group and a vinyl ether radical as a special example, and denaturation polymers.

[0007] Generally in this invention, the onium salt of Lewis acid can be mentioned as an onium salt compound (C). The diazonium salt of Lewis acid, the iodonium salt of Lewis acid, and the sulfonium salt of Lewis acid are used. as an example of these compounds -- the phenyl diazonium salt of 4 boron fluoride, the diphenyliodonium salt of 6 phosphorus fluorides, the diphenyliodonium salt of antimony hexafluoride, the tree 4-methylphenyl sulfonium salt of 6 arsenic fluoride, the tree 4-methylphenyl sulfonium salt of 4 antimony fluoride, an acetylacetone aluminum salt, and the alt.nitrobenzyl silyl ether -- if it is a mixture, phenylthio pyrylium salt, a 6 phosphorus-fluoride AREN iron complex, and the compound that coming out, being and being limited to this does not have, and generates Lewis acid in the photoreaction, it can use.

[0008] It can use, if it is coloring matter which carries out a photosensitization by irradiating the light of the wavelength of 400 to 800 nm as a light sensitizer (D) in this invention. as the example of representation -- a spiro compound, a ferrocene, and full -- me -- fulgide, imidazole, perylene, phenazine, phenothiazin, polyene, azo compound, quinone, indigo, diphenylmethane, triphenylmethane color, poly methine acridine, Quinacridone, kino FUTARON, phenoxazine, and phtalo peri non, coloring matter and these metal complexes, such as a porphyrin, chlorophyll, and a phthalocyanine, can be used [ non, ]. As for the photosensitive constituent of this invention, it is desirable to blend cationic polymerization nature partial saturation vinyl (compound A) 1-99 % of the weight, epoxy compound (B) 1-99 % of the weight, onium salt (compound C) 0.1-10 % of the weight, and light (sensitizer D) 0.1-10

% of the weight.

[0009] A color, a pigment, an additive, a resin compound, usual inhibitor, etc. and a suitable usual dilution solvent are added to the light photosensitivity constituent of this invention if needed, and it does not interfere with it as a light photosensitivity constituent. It does not limit that what is necessary is just the weight section suitable for photopolymerizing about each addition of a light photosensitivity constituent, especially concerning the amount. Moreover, it can be used if it is the solvent which dissolves or distributes a light photosensitivity constituent as a dilution solvent used if needed about this invention. It can use, if natural resin, such as polyvinyl system polymers, such as polystyrene, acrylic resin, polycarbonate resin, a polyacrylonitrile, a polyvinyl carbazole, polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, Nylon, polyester resin, other polyethylene, and polypropylene, a cellulose, and a lignin, is a solvent, water soluble, a solvent, or resin in which moisture powder is possible as a resin compound used for this invention if needed.

[0010]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to this example. Weight is indicated to be the "section" among an example.

[0011]

[Example 1]

The preparation diethylene-glycol divinyl ether of a light photosensitivity constituent The 15 sections 3, 5-epoxycyclohexylmethyl carboxylate The 25 sections (ERL4221 UCC Co. nature) FC-508 (the triphenylsulfonium made from U.S. Three Em) Hexafluorophosphate 5 section JI (diethylamino) keto coumarin (coloring matter) 5 section poly-N-vinylcarbazole 10 section dioxane It dried, after being and applying the sensitization liquid which consists of the 400 section above-mentioned presentation with 4MIL applicator on a 50x50x2mm glass plate so that the thickness after sensitization liquid desiccation may be set to 10 micrometers, and the sensitive plate was produced. The wavelength of 488nm is used by the argon laser, and it is light exposure 300 mJ/cm<sup>2</sup> at a spot with a diameter of 1mm. The insoluble section was obtained as a result of developing negatives by Mitsuteru putting dioxane.

[0012]

[The example 1 of a comparison] the constituent which does not contain the JI (diethylamino) keto coumarin coloring matter of an example 1 -- an example 1 -- after carrying out an argon laser exposure on the same conditions, as a result of developing negatives in dioxane, it has dissolved altogether.

[0013]

[Example 2]

Pori-methylmetaacrylate (PMMA)

(Made in [ Industrial company ] formation [ Tokyo ]) The 50 section ERL4221 (product made from UCC) 20 section bisphenol A-diglycidyl ether 20 section diethylene-glycol divinyl ether 20 section MESOJIFENIRU tetra-benzoporphyrin zinc (coloring matter) 4 section diphenyliodonium hexafluorophosphate 5 section dioxane Light with a wavelength of 633nm is irradiated after spreading desiccation and using helium-Ne laser so that it may become 10-micrometer thickness on a glass plate like 400 section examples 1, and it is light exposure 110 mJ/cm<sup>2</sup>. It turned out that photo-curing is carried out. The photo-curing object was insoluble to dioxane, toluene, and ethanol. When postcure was carried out for 30 minutes in 60-degree C oven before development, the reinforcement paint film was obtained. In this case, that to which the cationic polymerization of a vinyl ether radical and the ring opening polymerization of an epoxy group happened within the system of a reaction simultaneously can be conjectured.

[0014]

[Example 3]

The diethylene-glycol divinyl ether 35 section phenyl vinyl ether The ten section ERL4221 (product made from UCC) A 20 section tetraglycidyl ether meta-phenylenediamine 20 section poly butyral (Kuraray Make) 5 section tetra-phenyl TETORABENZO porphyrin (coloring matter) 5 section diphenyliodonium hexafluorophosphate The 5 section above-mentioned constituent was agitated and

mixed with the high-speed agitator, and the light photosensitivity constituent was obtained. It is helium-Ne laser light like an example 2 about this constituent 130 mJ/cm<sup>2</sup>. As a result of carrying out a line exposure with light exposure, the line of 1mm width of face could be drawn, and the beautiful pattern was obtained. After performing 60-degree C heat treatment after exposure, the firm line pattern image was able to be obtained by performing development.

[0015]

[Example 4]

The diethylene-glycol divinyl ether The 30 section ERL4221 (product made from UCC) 30 section JI (diethylamino) keto coumarin (coloring matter) 5 section diphenyliodonium hexafluorophosphate 5 section polymethylmethacrylate (PMMA) 15 section toluene The 115 section above-mentioned photosensitivity constituent is applied so that desiccation thickness may be set to 5 micrometers by SUPINA on an aluminum plate. After desiccation, It is light exposure 150 mJ/cm<sup>2</sup> with Ar laser with a wavelength of 488nm. In 1cmx1cm area, after an optical exposure, When the obtained pattern image was heat-treated at 60 degrees C after the development for 1 hour, the refraction difference arose on the film by carrying out postcure according to the difference of the cation vinyl polymerization nature of the diethylene-glycol divinyl ether, and the ring-opening-polymerization nature of an epoxy monomer, and the interference fringe was obtained. In this case, it is imagined as that in which a cationic polymerization reaction arises first and epoxy ring opening reaction occurs behind.

[0016]

[Example 5]

The diethylene-glycol divinyl ether The 15 section ERL4221 (product made from UCC) A 20 section tetraglycidyl ether meta-phenylenediamine The sodium salt of a 10 section phthalocyanine tetra-sulfonic acid 5 section diphenyliodonium hexafluorophosphate 5 section polyvinyl pyrrolidone 10 section polyvinyl alcohol 10 section ethanol 125 section N,N-dimethylformamide (DMF) It applied so that the distributed dissolution might be improved the 100 section above-mentioned photosensitivity constituent with a high-speed agitator and it might become 10 micrometers of thickness after desiccation on an aluminum base material in SUPINA. It is light with a wavelength [ of helium-Ne laser ] of 633nm 210 mJ/cm<sup>2</sup>. As a result of irradiating with light exposure, it insolubilized also to ethanol and DMF.

[0017]

[Effect of the Invention] This invention is the new light photosensitivity constituent of the hybrid (compound) type with which a vinyl cationic polymerization reaction and an epoxy ring-opening-polymerization reaction live together, and hardening and a polymerization reaction occur by the light (wavelength field which is 400 to 800 nm). According to this invention, since the pattern image was conventionally drawn with the black light with a wavelength of 400nm or less, equipment is large and the utilization range is limited. The photosensitive constituent of this invention is a sensitization constituent which induces the light wavelength of 400nm or more, and is a new light high photosensitivity constituent of the hybrid type with which cationic polymerization reactions, such as a vinyl ether monomer, and the ring-opening-polymerization reaction of an epoxy monomer occur in coincidence or the same system. Semiconductor laser etc. can be used, and the miniaturization of equipment is possible, and it is available also as a sensitive material which needs the Mitsutaka sensibility-ization, such as a hologram record ingredient, a direct lithographic plate, etc. which have high diffraction efficiency by high sensitivity, and is provided as a substitute of a silver salt ingredient. Moreover, it is provided also for the application to adhesives and the adhesive using the difference in a rate of reaction, and the field of embossing by controlling well the cation vinyl polymerization reaction of cationic polymerization nature vinyl monomers, and the ring-opening-polymerization reaction of an epoxy monomer.

---

[Translation done.]